

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-286480

(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/08
C09K 11/56
C09K 11/62
C09K 11/80
H01L 33/00

(21)Application number : 2003-058196 (71)Applicant : AGILENT TECHNOL INC

(22)Date of filing : 05.03.2003 (72)Inventor : CHUA BEE YIN JANET

(30)Priority

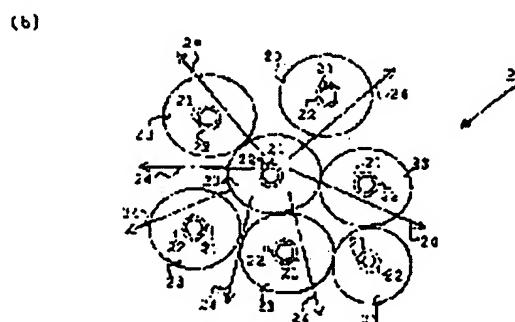
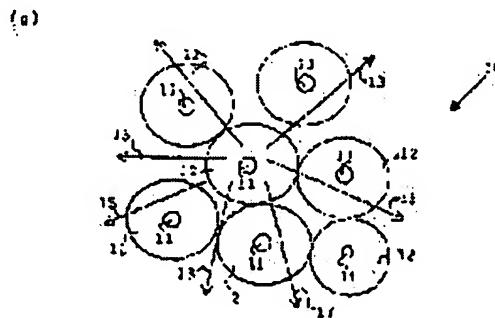
Priority number : 2002 0780 Priority date : 05.03.2002 Priority country : MY

(54) IMPROVED COATED FLUORESCENT FILLER AND METHOD FOR FORMING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorescent filler which enables the production of optical elements such as light-emitting diodes improved in luminous performances and reliability and to provide a method for forming the same.

SOLUTION: The fluorescent fillers (10 and 20) provided are ones containing a plurality of individual fluorescent filler particles (11 and 21) and coating layers (12 and 23) with which the particles (11 and 21) are coated, wherein the coating layers (12 and 23) contain a plastic substance.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-286480
(P2003-286480A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷ C 0 9 K 11/08	識別記号	F I C 0 9 K 11/08	データベース*(参考) C 4 H 0 0 1 A 5 F 0 4 1 J
11/56 11/62	C P C	11/56 11/62	C P C
審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2003-58196(P2003-58196)
(22) 出願日 平成15年3月5日(2003. 3. 5)
(31) 優先権主張番号 P I 2 0 0 2 0 7 8 0
(32) 優先日 平成14年3月5日(2002. 3. 5)
(33) 優先権主張国 マレーシア (M Y)

(71) 出願人 39911/121
アジレント・テクノロジーズ・インク
A G I L E N T T E C H N O L O G I E
S , I N C .
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル
ト ページ・ミル・ロード 395
395 Page Mill Road P
alo Alto, California
U. S. A.
(74) 代理人 100105913
弁理士 加藤 公久

最終頁に続く

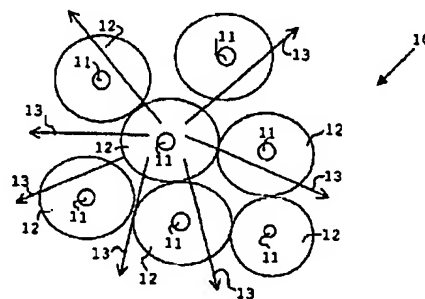
(54) 【発明の名称】 改良型のコーティングされた蛍光フィラ及びその形成方法

(57) 【要約】

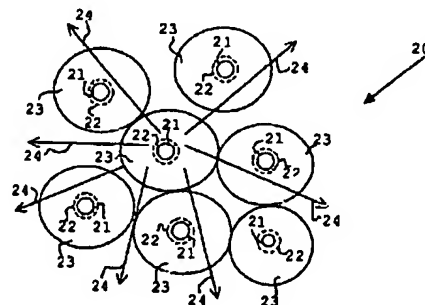
【課題】 発光性能及び信頼性が向上した発光ダイオードの如き光学素子の生産を可能にする蛍光フィラ、及び、その形成方法を提供することにある。

【解決手段】 複数の個別蛍光フィラ粒子 (11、21) と、蛍光フィラ粒子 (11、21) にコーティングされるコーティング層 (12、23) が含まれており、コーティング層 (12、23) にプラスチック物質が含まれることを特徴とする蛍光フィラ (10、20) が提供される。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】コーティングされた蛍光フィラであって、複数の個別蛍光フィラ粒子と、前記蛍光フィラ粒子にコーティングされるコーティング層がふくまれており、前記コーティング層にプラスチック物質が含まれることを特徴とする蛍光フィラ。

【請求項2】前記プラスチック物質に、光学的に透明なエポキシ合成物が含まれることを特徴とする、請求項1に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項3】前記蛍光フィラ粒子が、安定した蛍光化合物粒子であることを特徴とする、請求項1に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項4】前記蛍光フィラ粒子に、 Ce^{3+} 添加された $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}$ が望ましい、ガーネット族の少なくとも他の1つの構成要素が含まれることを特徴とする、請求項3に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項5】前記蛍光フィラ粒子が、防湿バリア・フィルムでコーティングされた、不安定な蛍光化合物粒子であることと、前記コーティング層が、前記バリア・フィルムの外部表面に設けられることを特徴とする、請求項1に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項6】前記蛍光化合物粒子に、成分 $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 、 $SrS:Eu^{2+}$ 、 $(Sr,Ca)S:Eu^{2+}$ 、及び、 $ZnS:Ag$ の少なくとも他の1つが含まれることを特徴とする、請求項5に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項7】前記バリア・フィルムが無機パッシベーション材料から形成されていることを特徴とする、請求項5に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項8】前記無機パッシベーション材料に、酸化アルミニウム、一酸化珪素、硫化亜鉛、又は、窒化珪素から構成されるグループから選択される材料が含まれることを特徴とする、請求項7に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項9】前記コーティング層の厚さが、 $2\sim 6\mu m$ 、できれば、 $3\sim 5\mu m$ の範囲内であることを特徴とする、請求項1に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項10】前記防湿バリア・フィルムの厚さが、 $0.1\sim 2\mu m$ の範囲内であることを特徴とする、請求項5に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項11】前記コーティング層の厚さが、少なくとも、前記バリア・フィルムの厚さの2倍であることを特徴とする、請求項5に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項12】前記コーティング層の厚さが、前記バリア・フィルムの厚さの2～10倍であることを特徴とする、請求項5に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項13】前記エポキシ合成物に、防湿バリアを形

成する疎水性残留物が含まれることを特徴とする、請求項2に記載のコーティングされた蛍光フィラ。

【請求項14】コーティングされた蛍光フィラを形成するための方法であって、複数の個別蛍光フィラ粒子のそれぞれに、プラスチック物質を含むコーティング層によるコーティングを施すステップが含まれている方法。

【請求項15】前記蛍光フィラ粒子が、不安定な蛍光化合物粒子であることと、前記コーティング・ステップに、更に、

前記不安定な蛍光化合物粒子に防湿バリア・フィルムによるコーティングを施すステップと、前記防湿バリア・フィルムの外部表面に前記コーティング層によるコーティングを施すステップが含まれることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項16】前記不安定な蛍光化合物粒子に防湿バリア・フィルムによるコーティングを施す前記ステップが、湿式化学プロセスを利用して実施されることを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項17】前記防湿バリア・フィルムの外部表面に前記コーティング層によるコーティングを施す前記ステップが、前記防湿バリア・フィルム上に前記コーティング層を物理的に被着させることによって実施されることを特徴とする、請求項16に記載の方法。

【請求項18】無機パッシベーション材料が、前記バリア材料として利用されることを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項19】発光ダイオード(LED)であって、接触ベースに取り付けられ、第1と第2の導電性フレームに電気的に接続されているLEDチップと、複数の蛍光フィラ粒子を含んでいて、前記LEDチップを被覆する、コーティングされた蛍光フィラが含まれており、前記蛍光フィラ粒子がプラスチック物質を構成するコーティング層によってコーティングされていることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項20】前記LEDチップが、前記第1の導電性フレームに設けられた反射カップ内の前記コーティングされた蛍光フィラの滴状物で被覆されていることと、前記滴状物と、前記第1の導電性フレームの少なくとも一部が、光学的に透明なエポキシから構成される光学ドームによるオーバモールドが施されていることを特徴とする、請求項19に記載の発光ダイオード。

【請求項21】前記LEDチップ及び前記第1の導電性フレームの少なくとも一部が、複数の前記個別蛍光フィラ粒子と、光学的に透明なエポキシの混合物によるオーバモールドが施されていることと、前記混合物によって光学ドームが形成されることを特徴とする、請求項19に記載の発光ダイオード。

【請求項22】前記プラスチック物質が光学的に透明なエポキシ合成物であることを特徴とする、請求項19に

記載の発光ダイオード。

【請求項23】前記蛍光フィラ粒子が、防湿バリア・フィルムによるコーティングを施された、不安定な蛍光化合物粒子であることと、前記コーティング層が、前記バリア・フィルムの外部表面に設けられることを特徴とする、請求項19に記載の発光ダイオード。

【請求項24】更に、光学ドームが含まれることと、前記光学ドームが、前記LEDチップを被覆し、エポキシ材料から構成されることを特徴とする、請求項19に記載の発光ダイオード。

【請求項25】前記バリア材料に無機パッシベーション材料が含まれることを特徴とする、請求項19に記載の発光ダイオード。

【請求項26】前記無機パッシベーション材料に、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、一酸化珪素 (SiO)、硫化亜鉛 (ZnS)、又は、窒化珪素 (Si_3N_4) から構成されるグループから選択された材料が含まれることを特徴とする、請求項25に記載の発光ダイオード。

【請求項27】前記エポキシ合成物に、防湿バリアを形成する疎水性残留物が含まれることを特徴とする、請求項19に記載の発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学素子（例えば、発光ダイオード (LED)）用のコーティングされた蛍光フィラ、コーティングされた蛍光フィラを形成するための方法、及び、そのコーティングされた蛍光フィラを利用するLEDの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の技術の場合、蛍光粒子を含む蛍光フィラは、エレクトロルミネセンス素子からフォトルミネセンス素子に及ぶ、広い適用分野において利用されている。この豊かな適用性は、高ルミネセンス効率及び長寿命といった蛍光体の好ましい物理的特性、並びに、発光スペクトルにおける適正な発光カラーの存在によるものである。

【0003】重要性が増しつつあるこうした蛍光フィラの技術的応用例として、導電性接触ベースに電気的に接続されたLEDチップを含む、発光ダイオード (LED) の応用が挙げられる。LEDチップは、通常、供給電圧を介して注入された電子及び正孔が発光によって再結合する、半導体p-n接合を含んでいる。発光をLEDチップの操作可能方向に向けるため、通常、透明樹脂から造られた光学ドームによってLEDチップを封入し、この光学ドームに、更に、必要に応じてLEDチップの発光スペクトルを変換することができる蛍光フィラを含むことが可能である。

【0004】即ち、青色発光LEDチップの開発、及び、こうした蛍光フィラの利用によって、信号機及び看板のような広い応用分野において従来型の光源と競合す

ることが可能な、いわゆる「白色LED」を含む、広いカラー範囲をもたらすLED素子を得ることが可能になる。

【0005】概して言えば、こうした蛍光フィラは、異なるタイプの蛍光化合物、即ち、安定蛍光化合物と不安定蛍光化合物をベースにすることが可能である。比較的安定であるため（即ち、反応性が低い）に好適と考えられる蛍光化合物として、例えば、 Ce^{3+} 不純物を含む (YGd)₃ Al_5O_{12} 等のガーネット系の成分材料を含むことが可能である（例えば、特許文献1参照）。一方で、比較的安定でない蛍光化合物として、例えば、 $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 、 $SrS:Eu^{2+}$ 、 $(Sr, Ca)S:Eu^{2+}$ 、及び、 $ZnS:Ag$ を含むことが可能である（例えば、特許文献2参照）。

【0006】安定蛍光化合物の粒子の形態をとる蛍光フィラの利点は、湿気に反応せず、こうした蛍光フィラを構成するエポキシ・ドームに封入されたLEDチップのような電気素子の信頼性を低下させることになるような点にある。

【0007】しかし、従来技術においても周知のように、不安定蛍光化合物を備えた電気素子の性能は、蛍光化合物材料、即ち、個別不安定蛍光化合物粒子の外部表面に、保護コーティング・フィルムによるコーティングを施すことによっても向上させることが可能である。即ち、前記不安定蛍光化合物粒子は、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、硫化亜鉛 (ZnS)、又は、窒化珪素 (Si_3N_4) 等のような防湿バリア材料を含む、無機コーティング・フィルムによるコーティングを施すことが可能である。不安定蛍光化合物をベースにしたこうしたフィラの場合、個別蛍光化合物粒子上の無機コーティング・フィルムによって、蛍光化合物の化学的及び光化学的劣化から保護される。

【0008】以上の説明に鑑みて、「蛍光フィラ」という用語は、以下の説明において、無機防湿コーティング・フィルムによるコーティングを施された、安定蛍光化合物粒子、又は、不安定蛍光化合物粒子である複数の蛍光フィラ粒子を表している。

【0009】従来技術文献（特許文献3参照）から、不安定蛍光化合物粒子上に保護コーティング・フィルムを形成するための方法が知られているが、この場合、保護コーティング・フィルムは、温度勾配が維持されている流動層中に懸濁している蛍光化合物粒子上に気相化学蒸着 (MOCVD = 「金属有機化学蒸着」) を施すことによって形成され、前記保護コーティングは、酸化アルミニウムのような耐火性酸化物である。

【0010】他の1つの従来技術文献（特許文献4参照）には、個別不安定蛍光化合物粒子の表面に、金属又は半金属と金属又は半金属のイオンをキレート化することが可能なポリマとの反応によって、シリコン又はホウ素のような金属又は半金属化合物の連続した非粒状コー

ティングを施すための方法が開示されている。結果生じるコーティング（例えば、BA-PVM/MAコーティング）は、ランプの覆いの内部表面に塗布されると、光束維持率の向上を示す蛍光化合物粒子に、化学的に付着している。

【0011】他の1つの従来技術文献（特許文献5参照）には、個別不安定蛍光化合物粒子に、酸化ホウ素の連続した非粒状コーティングを施して、紫外線（UV）及び真空紫外線（VUV）励起の下で蛍光化合物粒子の量子効率を高める方法が開示されている。この方法には、ホウ素を含有する前駆物質と蛍光粒子の流動層の酸化ガスを反応させることが必要になる。

【0012】更に、より一般的には、他の1つの従来技術文献（特許文献6参照）に、マイクロカプセル・タイプの導電性フィラの生産方法が開示されているが、この場合、この導電性フィラは、エポキシ・タイプの一液型接着剤中に分散している。

【0013】図2（a）には、従来技術による蛍光フィラ100の可能性のある構造の概略が例示されている。蛍光フィラ100には、複数の不安定蛍光化合物粒子101が含まれており、蛍光化合物粒子101は、それぞれ、無機コーティング・フィルム102によるコーティングが施されている。無機コーティング・フィルム102は、例えば、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）のような、適合する防湿バリア材料から構成され、厚さが約3～4 μm の範囲内である。

【0014】コーティング・フィルム102の厚さが厚ければ、コーティング・フィルム102によって、光の透過性がかなり劣化する。一方、コーティング・フィルム102の厚さが薄ければ、隣接蛍光化合物粒子101間の間隔が比較的狭くなる。従って、例えば、図2（b）に関連して後述するLEDによって放出される光ビーム103によって記号化された光が、まわりの蛍光化合物粒子101によって再吸収される確率は高くなり、従って、この種の蛍光フィラを利用するLEDによって得られる明るさは不十分である。

【0015】図2（b）に概略を示す典型的なLED200には、第1の導電性フレーム202に取り付けられたLEDチップ201が含まれている。前記第1の導電性フレーム202には、LEDチップ201が取り付けられる凹所を含む反射カップ202aが設けられている。表面実装電極とすることが可能な少なくとも2つの電極（不図示）が、前記LEDチップ201に取り付けられているが、一方は、第1の配線203によって第1の導電性フレーム202に電気的に接続され、もう一方は、第2の配線204によって第2の導電性フレーム205に電気的に接続されている。

【0016】LEDチップ201は、エポキシと、その中に分散された蛍光フィラから構成される混合物を含む滴状物206によって被覆されており、前記滴状物20

6は、反射カップ202aのほぼ凹所全体を充填している。蛍光フィラの蛍光化合物粒子は、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）のような防湿バリア材料を含むコーティング・フィルムによるコーティングを施すことが可能である、即ち、図2（a）に関連して上述の構造を形成することが可能である。

【0017】更に、第1と第2の導電性フレーム202及び205の上方主部、並びに、滴状物206によって被覆されたLEDチップ201と配線203及び204によって形成される全体構造が、透明エポキシから形成された光学ドーム（又は光学レンズ）207に封入されている。

【0018】LED200は、例えば、白色発光ダイオードとして機能させることが可能であり、この場合、滴状物206内の蛍光化合物粒子は、LEDチップ201からの吸収されない青色光と共に、広帯域の黄、黄・緑、又は、赤・緑の光を再放出する。

【0019】図3には、LED素子を形成するための一般的な2つの方法の概略が例示されている。これらの方法は、一般に、「プリミックス法」（図3（a））及び「プリデップ法」（図3（b））と呼ばれている。

【0020】図3（b）に示す、いわゆる「プリデップ法」の場合、第1のステップにおいて、LED素子300のLEDチップ301が、金属ベース303の反射カップ302内に配置される。次に、LEDチップ301は、配線304によって金属ベース303に電気的に接続される。次のステップにおいて、蛍光化合物粒子306とエポキシ307の混合物を含む滴状物305が、反射カップ302に充填されて、LEDチップ301を被覆する。最後に、LEDチップ301を被覆する滴状物305、配線304、及び、金属ベース303の全体構造が、エポキシによるオーバモールドを施されて、透明な光学ドーム308を形成する。

【0021】この方法とは対照的に、いわゆる「プリミックス法」では、2つのステップで、LEDチップ301を被覆する手順が回避される。この製造プロセスの単純化を実現するため、図3（a）に示すように、LEDチップ301のオーバモールドとなる、蛍光化合物粒子310とエポキシ311のプリミックスした混合物を含む光学ドーム309によって単一ステップだけによって実現される。

【0022】従って、図3（a）のプリミックス法によれば、製造プロセスが単純化されるが、図3（b）のプリデップ法の場合には、完全に透明な光学ドーム308のため、LEDチップ301からの光の抽出効率が良くなる。

【0023】しかし、従来技術による蛍光フィラ、即ち、それぞれ、保護コーティング・フィルムによるコーティングが施されていないか、又は単一の保護コーティング・フィルムだけによるコーティングが施された（こ

こで、コーティング・フィルムは、例えば、酸化アルミニウムから構成される) 安定又は不安定蛍光化合物粒子を含む、発光ダイオード(LED)のような光学素子は、下記の理由からいくつかの欠点を示す:

【0024】(1) 上述のタイプの従来技術によるLED素子の重大な基本的問題は、蛍光体フィラ、即ち、個別蛍光化合物粒子に、凝塊形成する傾向があるという点である。この問題は、上述した全てのタイプの蛍光フィラ、即ち、無機防湿コーティング・フィルムによるコーティングを施された、安定蛍光化合物粒子並びに不安定蛍光化合物粒子に観測され、また、等しく当てはまる。しかし、こうした凝塊形成は、LED素子の発光表面における放出光の不均一なスペクトル分布及び輝度分布、近接する凝塊蛍光粒子間における再吸収効果に基づくLED素子の明るさに損失を生じる等のときLED素子動作特性にいくつかの欠点を生じさせることとなる。

【0025】(2) 蛍光フィラとして無機フィルムによるコーティングを施された不安定蛍光化合物粒子を含む、従来技術によるLED素子が示す光抽出効率、劣悪なものである。換言すれば、こうしたLED素子によって放出される光量は、こうした蛍光フィラを含まないLED素子によって放出される光量に比べると、大幅に減少する。これは、酸化アルミニウムのような無機コーティング・フィルムの屈折率が、エポキシ樹脂の屈折率と異なり、その結果、封入ドームに入射して、通過する光が、無機コーティング・フィルム/エポキシ界面において数回にわたって全反射し、従って、ドーム内に捕獲されるという事実に基づいている。

【0026】(3) 従来技術によるLED素子200の場合、滴状物206中の不安定蛍光化合物粒子は、滴状物206に侵入して、その中にある不安定蛍光化合物粒子を侵蝕する可能性のある湿気に対して比較的高い反応性を示す。従って、LED200は、劣化の影響を被るので、従来技術によるLEDの動作信頼性は比較的低い。この影響は、一般に、用いられる光学素子に10⁵時間を超える寿命が要求されている信号機又は看板のような用途において、とりわけ、不利である。

【0027】(4) 不安定蛍光化合物粒子が、例えば、酸化アルミニウムから構成される保護コーティング・フィルムによる個別コーティングを施されたものがLED200の滴状物206に用いられる場合、保護コーティングによって、滴状物206の光学透過性が低下し、そのため、LED200の明るさが低下する。その結果、この保護コーティングの厚さ、即ち、不安定蛍光化合物粒子の保護が制限を受けることになる。

【0028】上述のように、従来技術による蛍光フィラを利用したLEDの性能は、とりわけ、凝塊形成問題に関して不十分であるが、少なくとも、不安定蛍光化合物粒子の場合、光の抽出、即ち、LEDの明るさに関しても不十分である。従って、既知のLED素子の信頼性は

低い。

【0029】

【特許文献1】特開平10-242513号公報

【特許文献2】特開2002-60747号公報

【特許文献3】米国特許第4,585,673号明細書

【特許文献4】米国特許第6,001,477号明細書

【特許文献5】米国特許第5,985,175号明細書

【特許文献6】欧州特許第0,539,211 B1号明細書

【0030】

【発明が解決しようとする課題】即ち、本発明の目的は、発光性能及び信頼性が向上した発光ダイオード(LED)(レーザ・ダイオードを含む)のような光学素子の生産を可能にする蛍光フィラ、及び、その形成方法を提供することにある。

【0031】更に、本発明の他の目的は、発光性能及び信頼性が向上した、発光ダイオード(LED)(又は、レーザ・ダイオード)、及び、その形成方法を提供することにある。

【0032】更に、本発明の他の目的は、安定蛍光化合物と不安定蛍光化合物のいずれをベースにしているかに関係なく、光学素子の光学ドームのエポキシ樹脂のような、透明プラスチック材料中に均一に分散することが可能な蛍光フィラを提供することにある。

【0033】更に、本発明の他の目的は、均一に分散することが可能であり、同時に、不安定蛍光化合物粒子に対する厚い無機コーティング・フィルムの不利な影響をなくすか、又は、少なくとも軽減する蛍光フィラを提供することにある。

【0034】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、プラスチック物質、できれば、光学的に透明なエポキシ合成物を有するコーティング層によるコーティングを施された複数の個別蛍光フィラ粒子を含む、コーティングされた蛍光フィラが提供される。コーティング層の厚さ、材料は、蛍光フィラ粒子を外部環境から保護することができ、且つ一つの蛍光フィラにおいて波長変換された光が他の粒子によって受ける散乱、吸収の影響が少なくなる程度の寸法であるように決定される。

【0035】

【発明の実施の形態】以下に添付図面を参照して本発明の好適実施形態となる蛍光フィラについて詳細に説明する。コーティングされた蛍光フィラには、プラスチック物質、できれば、光学的に透明なエポキシ合成物を有するコーティング層によるコーティングが施された、複数の個別蛍光フィラ粒子が含まれている。

【0036】コーティングされた蛍光フィラのこの構造のために、コーティングされた蛍光フィラを利用することによって、LEDのような光学素子の性能は、LED素子の光抽出、即ち、明るさ、及びLED素子の信頼性

に関して大幅に改善される。他の1つの利点は、得られるLEDの信頼性が、高温及び高湿度に対する個別蛍光フィラ粒子のより有効な不動態化によって向上するという点である。

【0037】蛍光フィラの光の透過性に関して、本発明の実施形態の1つに従って製造されるコーティング層の厚さは、限定的なものではないので、光の透過性又は光の抽出を劣化させることなく、隣接する蛍光フィラ粒子間の距離を大幅に増すことが可能である。従って、本発明によるコーティング・フィルムは、隣接する蛍光粒子間の凝塊形成を阻止することが可能であるが、これは、本発明によるコーティングされた蛍光フィラの基本的利点である。更に、異なる蛍光フィラ粒子間における再吸収効果が抑制され、LED素子の発光性能が、本発明のコーティングされた蛍光フィラを用いることによって向上する。

【0038】更に、本発明に従って製造されたコーティングされた蛍光フィラを利用した光学素子によって、光の抽出を大幅に改善することが可能である。一方、この効果は、個別蛍光フィラ粒子と外部エポキシ封入体との間に生じる屈折率の修正によって得られる。特に、光学的に透明なエポキシ合成物を含むことによって、個別蛍光フィラ粒子と外部のエポキシ封入体との間に更に「界面」が形成される場合、コーティングされた蛍光フィラの本発明による構造は、コーティング層にプラスチック物質が含まれているので、とりわけ有利である。この「界面」、できれば、エポキシ/エポキシ界面には、屈折率の修正によって光学素子の抽出効率を高める効果がある。というのも、例えば、用いられるLEDチップの屈折率が、まわりのエポキシ合成物の屈折率に比べて比較的高いので、屈折率のこうした修正は、結果として、別様であれば、かなりのものになる可能性のあるフレネル反射損失を低減することになるためである。従って、LEDチップとまわりのエポキシ封入体の間に更にエポキシ/エポキシ界面が存在すると、これらのフレネル反射損失が減少し、光の抽出が増すことになる。

【0039】一方、本発明によるコーティングされた蛍光フィラを用いた光学素子における光の抽出の大幅な改善は、例えば、無機パッシベーション材料から構成される厚い保護層の必要がなくなるという事実にも起因する。個別蛍光フィラ粒子にコーティングされるこうした保護層は、例えば、LEDチップによって放出される光のかなりの部分を吸収するので、結果として、光の抽出を大幅に悪化させることになる。本発明の場合、こうした保護パッシベーション層は、全く無くても済むか（蛍光フィラ粒子が安定蛍光化合物粒子の場合）、あるいは、こうしたパッシベーション層の厚さを大幅に薄くすることも可能である（蛍光フィラ粒子が不安定蛍光化合物粒子であり、追加の、ただし、比較的薄いバリア・フィルムが、コーティング層と個別蛍光フィラ粒子の間に

設けられる場合）。

【0040】好適実施形態の1つによれば、本発明のコーティングされた蛍光フィラ構造は、防湿バリア・フィルムでコーティングされた不安定蛍光化合物粒子によって形成される、蛍光フィラ粒子に適用される。この場合、光学的に透明なエポキシ合成物を含むコーティング層が、バリア・フィルムの上にコーティングされる。蛍光化合物粒子は、例えば、成分 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 、及び、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ の少なくとも他の1つを含むことが可能である。

【0041】この好適実施形態によるコーティングされた蛍光フィラの構造において、バリア・フィルムの基本目的は、湿気のようなまわりの環境によって生じる老化の影響から不安定個別蛍光化合物粒子を保護し、それによって、不安定蛍光化合物粒子の化学組成の変化を阻止し、その量子効率を保持することにある。

【0042】しかし、他の1つの好適実施形態によれば、本発明のコーティングされた蛍光フィラ構造は、防湿バリア・フィルムによるコーティングを必要としない安定蛍光化合物粒子によって形成される蛍光フィラ粒子に適用することも可能である。この場合、蛍光フィラ粒子には、 Ce^{3+} + 不純物を含む $(\text{YGd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ が望ましい、ガーネット族の少なくとも他の1つの構成要素を含むことが可能である。

【0043】コーティング層の基本目的は、蛍光フィラ粒子（上述の実施態様のいずれかによって形成される）の凝塊形成を阻止し、光の抽出を改善して、LED素子の明るさを強め、更に、いかなる化学分解効果からもバリア・フィルムを保護することである。更に、コーティング層によって、既に上述のように、個別蛍光フィラ粒子と外部エポキシ封入体の間にさらなる界面が形成され、その結果、やはり、光の抽出と光学素子の明るさの改善に役立つことになる。

【0044】前記バリア・フィルムは、酸化アルミニウム、一酸化珪素、硫化亜鉛、又は、窒化珪素から構成されるグループから選択された材料を含むことが可能な、無機パッシベーション材料から形成されるのが望ましい。

【0045】コーティング層の厚さは、2~6 μm の範囲内が望ましく、3~5 μm の範囲内であればより望ましい。

【0046】防湿バリア・フィルムの厚さは、0.1~2 μm の範囲内が望ましい。即ち、前記コーティング層の厚さは、前記バリア・フィルムの厚さの少なくとも2倍になる。コーティング層は光学的に透明であるため、コーティング層の厚さは、バリア・フィルムの厚さほどクリティカルではなく、後者は、例えば、LEDチップによって放出される比較的多量の光を吸収するので、これは、とりわけ有利になる。一方、コーティング層の厚

さが厚いので、凝塊形成から個別蛍光フィラ粒子を有効に保護することが可能になる。

【0047】前記コーティング層の厚さは、前記バリア・フィルムの厚さの2～10倍とすることも可能である。

【0048】前記蛍光フィラ粒子は、球状の形状を備えることが望ましく、これによって、調製手順が比較的容易になる。更に、こうした形状は、最適な光学的及び幾何学的構造に相当し、可能性のある光の散乱を比較的少なくして、きわめて薄いコーティング層における充填密度を高くする。

【0049】前記エポキシ合成物には、防湿バリアを形成する疎水性残留物が含まれていて、個別蛍光フィラ粒子の防湿が増強されるのが望ましい。

【0050】本発明の他の1つの態様によれば、とりわけ、発光ダイオードに用いられる、複数の個別蛍光フィラ粒子を含む、コーティングされた蛍光フィラの形成方法において、蛍光フィラ粒子は、プラスチック物質を含むコーティング層によってコーティングされる。

【0051】好適実施形態の1つによれば、不安定蛍光化合物粒子は、前記蛍光フィラ粒子として利用され、コーティング層による前記蛍光フィラ粒子の前記コーティング・ステップに、更に、前記不安定蛍光化合物粒子を防湿バリア・フィルムでコーティングするステップと、前記防湿バリア・フィルムの外部表面を前記コーティング層でコーティングするステップが含まれている。

【0052】好適実施形態の1つによれば、防湿バリア・フィルムによる前記不安定蛍光化合物粒子の前記コーティング・ステップは、前記防湿バリア・フィルムを溶液中で化学的に形成することによって実施される。前記コーティング層による前記防湿バリア・フィルムの外部表面の前記コーティング・ステップは、前記防湿バリア・フィルム上に前記コーティング層を物理的に堆積させることによって実施可能である。

【0053】本発明の他の1つの態様によれば、発光ダイオード(LED)の形成方法には、接触ベースにLEDチップを取り付けるステップと、前記LEDチップを第1と第2の導電性フレームに電気的に接続するステップと、前記LEDチップをコーティングされた蛍光フィラで被覆するステップが含まれており、前記コーティングされた蛍光フィラが、複数の個別蛍光フィラ粒子を含んでいることと、前記コーティングされた蛍光フィラが、前処理を受けることと、前記蛍光フィラ粒子が、プラスチック物質を含むコーティング層によるコーティングを施されることを特徴とする。

【0054】本発明の他の1つの好適実施形態によれば、不安定蛍光化合物粒子が、前記蛍光フィラ粒子として用いられ、コーティング層による前記蛍光フィラ粒子の前記コーティング・ステップには、更に、前記不安定蛍光化合物粒子を防湿バリア・フィルムでコーティング

するステップと、前記防湿バリア・フィルムの外部表面を前記コーティング層でコーティングするステップが含まれている。

【0055】他の1つの好適実施形態によれば、前記第1の導電性フレームの前記LEDチップをコーティングされた蛍光フィラで被覆するステップには、更に、前記第1の導電性フレームに設けられた反射カップ内にある前記LEDチップに、前記コーティングされた蛍光フィラの滴状物を分配するステップと、光学的に透明なエポキシから構成される光学ドームによって、前記滴状物、及び、前記第1の導電性フレームの少なくとも一部にオーバモールドを施すステップが含まれている。

【0056】他の1つの好適実施形態によれば、コーティングされた蛍光フィラで前記第1の導電性フレームの前記LEDチップを被覆するステップに、更に、複数の前記個別蛍光フィラ粒子と光学的に透明なエポキシの間に混合物を形成するステップと、前記LEDチップと、前記第1の導電性フレームの少なくとも一部に、前記混合物によるオーバモールドを施して、光学ドームを形成するステップが含まれている。

【0057】本発明の更に他の1つの態様によれば、とりわけ、上記方法に用いるために調製された混合物が得られる。前記混合物が、複数の前記個別蛍光フィラ粒子と光学的に透明なエポキシの混合物であり、この場合、前記蛍光フィラ粒子は、プラスチック物質を含むコーティング層によるコーティングが施されており、本発明による上記所望の効果をj得るために必要な化合物を、製造プロセス毎に、個別に調製する必要がないという限りにおいて、好都合である。

【0058】本発明の他の1つの態様によれば、発光ダイオード(LED)には、接触ベースに取り付けられ、第1と第2の導電性フレームに電気的に接続されたLEDチップと、複数の蛍光フィラ粒子を含み、前記LEDチップを被覆するコーティングされた蛍光フィラが含まれており、前記蛍光フィラ粒子は、プラスチック物質を含むコーティング層によるコーティングが施されている。

【0059】好適実施形態の1つによれば、前記LEDチップは、前記第1の導電性フレームに設けられた反射カップ内の前記コーティングされた蛍光フィラ滴状物によって被覆されており、前記滴状物、及び、前記第1の導電性フレームの少なくとも一部には、光学的に透明なエポキシから構成される光学ドームによるオーバモールドが施されている。

【0060】他の1つの好適実施形態によれば、前記LEDチップ、及び、前記第1の導電性フレームの少なくとも一部には、複数の前記個別蛍光フィラ粒子と光学的に透明なエポキシとの混合物によるオーバモールドが施され、前記混合物によって、光学ドームが形成されている。

【0061】他の1つの好適実施形態によれば、前記LEDチップを被覆し、エポキシ材料から構成されて、その光学特性を妨げることなく、構造全体の保護を可能にする、光学ドームが得られる。

【0062】図1(a)及び図1(b)には、本発明によるコーティングされた蛍光化合物の構造の発光能力に対する効果が概略図の形で示されている。

【0063】図1(a)には、本発明によるコーティングされた蛍光フィラ10の好適実施形態が示されている。コーティングされた蛍光フィラ10には、 Ce^{3+} 不純物を含む $(\text{Y}\text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ が望ましい、ガーネット族の少なくとも他の1つの構成要素を含むことが可能な、複数の安定蛍光化合物粒子11が含まれている。

【0064】個別蛍光化合物粒子11は、球形の形状を備えており、各蛍光化合物粒子は、直径が $10 \pm 5 \mu\text{m}$ の範囲内である。蛍光化合物粒子11は、それぞれ、プラスチック物質、できれば、光学的に透明なエポキシを含むコーティング層12によるコーティングが施されている。本発明のこの好適実施形態によれば、コーティング・フィルムの厚さは $3 \sim 4 \mu\text{m}$ である。

【0065】個別蛍光粒子に対するコーティング層12のコーティングは、個別蛍光化合物粒子にコーティング・フィルムを物理的に被着させることによって実施される。これは、例えば、エポキシ中への蛍光化合物粒子の浸漬と、それに続く乾燥期間によって実施可能である。

【0066】コーティング層12を形成するエポキシ化合物は、追加防湿バリアを構成する疎水性残留物を含んでいるのが望ましく、これによって、安定蛍光化合物粒子11によるさらなる保護が施されることになる。

【0067】実験によって明かなように、本発明によるコーティング・フィルムによってコーティングされた蛍光フィラには、蛍光フィラ粒子が、例えば、LEDチップ上の透明光学ドームを形成するために用いられるエポキシ内に分散された場合に、凝塊形成する傾向はない。

【0068】更に、コーティング層12は、透明エポキシ材料から形成されているので、例えば、LEDチップのような光学素子の光の抽出を悪化させることはない。図1(a)に示すように、矢印13によって記号化された光ビームは、まわりの蛍光粒子11又はコーティング・フィルム12によって妨げられることなく、特定の蛍光粒子から抽出される。従って、本発明10による蛍光フィラを利用したLEDのような光学素子の明るさは、向上することになる。

【0069】図1(b)には、本発明によるコーティングされた蛍光フィラ20の他の1つの好適実施形態が示されている。この実施形態の場合、コーティングされた蛍光フィラには、複数の不安定蛍光化合物粒子21が含まれており、これらの不安定蛍光化合物粒子21には、

例えば、成分 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 、及び、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ の少なくとも他の1つを含むことが可能である。

【0070】個別蛍光化合物粒子は、それぞれ、適合する防湿バリア材料、できれば、例えば、酸化アルミニウム(Al_2O_3)のような無機パッシベーション材料から構成されるフィルム22によってコーティングが施されている。前記バリア材料には、一酸化珪素(SiO)、硫化亜鉛、又は、窒化珪素(Si_3N_4)のような他のタイプのパッシベーション材料を含むことも可能である。

【0071】防湿バリア・フィルム22による不安定蛍光化合物粒子のコーティングは、いわゆる湿式化学プロセスによって実施するのが望ましい。やはり、防湿バリア・フィルム22に対するコーティング層23によるコーティングは、防湿バリア・フィルム22にコーティング・フィルムを物理的に被着させることによって実施可能であるが、これは、例えば、エポキシ中へのフィルム22でコーティングされた蛍光化合物粒子の浸漬と、それに続く乾燥期間によって実施可能である。

【0072】本発明によれば、各防湿バリア・フィルム22毎に、図1(a)のコーティングされた蛍光フィラ10におけるコーティング層12に相当し、プラスチック物質、できれば、光学的に透明なエポキシを含む、コーティング層23によるコーティングが施される。好適実施形態の1つでは、エポキシ化合物の酸素を含有する官能基が、バリア材料(例えば、酸化アルミニウム、 Al_2O_3)の金属イオン(例えば、アルミニウム・イオン)と化学的に相互作用する、即ち、化学結合を生じる。更に、コーティング層23は、やはり、不安定蛍光化合物粒子21にさらなる保護を施す追加防湿バリアを構成する、疎水性エポキシ化合物によって形成されるのが望ましい。従って、本発明のこの好適実施形態によれば、バリア・フィルム22の厚さは、不安定蛍光化合物粒子21の防湿を劣化させることなく、図2(a)に示す従来技術の蛍光フィラ100のバリア・フィルム102の厚さに比べて薄くすることが可能である。更に、蛍光フィラ粒子(ここで、蛍光フィラ粒子には、本発明のこの好適実施形態による薄いバリア・フィルムが含まれる)をその内部に分散させた、光学ドームを備えるLEDのような光学素子は、防湿バリア・フィルムが薄くなるため、優れた発光特性をもたらすことになる。

【0073】前記コーティング層23の厚さは、前記バリア・フィルム22の厚さに比べると相対的に厚いのが望ましい。更に、コーティング層23の厚さは、前記バリア・フィルム22の厚さの少なくとも2倍、あるいは、望ましくは、2~10倍にすることが可能である。

【0074】即ち、防湿バリア・フィルム22の厚さは、約 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲とすることが可能であり、一方、コーティング層23の厚さは、約 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 、更

に望ましいのは、3～5 μm とすることが可能である。

【0075】図1(a)に示す実施態様と同様、防湿バリア・フィルム22によってコーティングされた不安定蛍光化合物粒子21を含んでおり、防湿バリア・フィルム22が、更に、図1(b)に示す本発明のこの実施態様によるコーティング層でコーティングされている、蛍光フィラには、蛍光フィラ粒子が、例えば、LEDチップ上の透明光学ドームを形成するために用いられるエポキシ内に分散された場合に、凝塊形成する傾向はない。

【0076】図1(a)及び図1(b)から明らかなように、それぞれ、コーティングされた蛍光フィラ10及び20の隣接する蛍光フィラ粒子11又は21と22間の距離は、図2(a)に例示の従来技術による蛍光フィラに比べて大幅に増す。従って、まわりの蛍光フィラ粒子11又は21と22の間に残されたギャップを介して放出される光の比率(それぞれ、図1(a)及び図1(b)において、光ビーム13又は24によって記号化された)が高くなり、この種のコーティングされた蛍光フィラを用いたLEDにおける明るさの向上が実現することになる。

【0077】図1(a)のコーティングされた蛍光フィラ10には、安定蛍光化合物粒子11が含まれており、従って、粒子11のまわりに防湿バリア・フィルムを必要としないので、蛍光フィラ10は、防湿バリア・フィルム22によるコーティングを施された不安定蛍光化合物粒子21を含む図1(b)の蛍光フィラ20に比べて、高い光学透過性を示す。しかし、図1(b)の蛍光フィラ20の場合、防湿バリア材料を含む追加バリア・フィルム22の厚さは、従来技術に比べると大幅に薄くすることが可能であり、同時に、コーティング層23によって、湿度及び相応する老化の影響に対して、不安定蛍光化合物粒子21にさらなる保護を施すことも可能である。

【0078】本発明によるコーティングされた蛍光フィラは、図3(a)、(b)に関連して上述の「ブリックス」法又は「ブリデップ」法のような従来の方法によって、図2(b)に例示の白色LEDのような光学素子を形成するのに利用することが可能である。コーティングされた蛍光フィラの本発明による構造のため、こうした光学素子の性能は、光学素子の光の抽出及び明るさに関して大幅に向上するが、光学素子の信頼性についても大幅に向上する。

【0079】上述の実施形態に即して本発明を説明すると、本発明は、コーティングされた蛍光フィラであって、複数の個別蛍光フィラ粒子と、前記蛍光フィラ粒子にコーティングされるコーティング層がふくまれており、前記コーティング層にプラスチック物質が含まれることを特徴とする蛍光フィラを提供する。

【0080】好ましくは、前記プラスチック物質に、光学的に透明なエポキシ合成物が含まれる。

【0081】好ましくは、前記蛍光フィラ粒子が、安定した蛍光化合物粒子である。

【0082】好ましくは、前記蛍光フィラ粒子に、 Ce^{3+} 添加された $(\text{YGd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ が望ましい、ガーネット族の少なくとも他の1つの構成要素が含まれる。

【0083】好ましくは、前記蛍光フィラ粒子が、防湿バリア・フィルムでコーティングされた、不安定な蛍光化合物粒子であることと、前記コーティング層が、前記バリア・フィルムの外部表面に設けられる。

【0084】好ましくは、前記蛍光化合物粒子に、成分 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 、及び、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ の少なくとも他の1つが含まれる。

【0085】好ましくは、前記バリア・フィルムが無機パッシベーション材料から形成される。

【0086】好ましくは、前記無機パッシベーション材料に、酸化アルミニウム、一酸化珪素、硫化亜鉛、又は、窒化珪素から構成されるグループから選択される材料が含まれる。

【0087】好ましくは、前記コーティング層の厚さが、2～6 μm 、できれば、3～5 μm の範囲内とされる。

【0088】好ましくは、前記防湿バリア・フィルムの厚さが、0.1～2 μm の範囲内である。

【0089】好ましくは、前記コーティング層の厚さが、少なくとも、前記バリア・フィルムの厚さの2倍である。

【0090】好ましくは、前記コーティング層の厚さが、前記バリア・フィルムの厚さの2～10倍である。

【0091】前記エポキシ合成物に、防湿バリアを形成する疎水性残留物が含まれる。

【0092】更に本発明は、コーティングされた蛍光フィラを形成するための方法であって、複数の個別蛍光フィラ粒子のそれぞれに、プラスチック物質を含むコーティング層によるコーティングを施すステップが含まれている方法を提供する。

【0093】好ましくは、前記蛍光フィラ粒子が、不安定な蛍光化合物粒子であることと、前記コーティング・ステップに、更に、前記不安定な蛍光化合物粒子に防湿バリア・フィルムによるコーティングを施すステップと、前記防湿バリア・フィルムの外部表面に前記コーティング層によるコーティングを施すステップが含まれる。

【0094】好ましくは、前記不安定な蛍光化合物粒子に防湿バリア・フィルムによるコーティングを施す前記ステップが、湿式化学プロセスを利用して実施される。

【0095】好ましくは、前記防湿バリア・フィルムの外部表面に前記コーティング層によるコーティングを施す前記ステップが、前記防湿バリア・フィルム上に前記

コーティング層を物理的に被着させることによって実施される。

【0096】好ましくは、無機パッシベーション材料が、前記バリア材料として利用される。

【0097】更に本発明は、発光ダイオード(LED)であって、接触ベースに取り付けられ、第1と第2の導電性フレームに電氣的に接続されているLEDチップと、複数の蛍光フィラ粒子を含んでいて、前記LEDチップを被覆する、コーティングされた蛍光フィラが含まれており、前記蛍光フィラ粒子がプラスチック物質を構成するコーティング層によってコーティングされていることを特徴とする発光ダイオードを提供する。

【0098】好ましくは、前記LEDチップが、前記第1の導電性フレームに設けられた反射カップ内の前記コーティングされた蛍光フィラの滴状物で被覆されていることと、前記滴状物と、前記第1の導電性フレームの少なくとも一部が、光学的に透明なエポキシから構成される光学ドームによるオーバモールドが施されている。

【0099】好ましくは、前記LEDチップ及び前記第1の導電性フレームの少なくとも一部が、複数の前記個別蛍光フィラ粒子と、光学的に透明なエポキシの混合物によるオーバモールドが施されていることと、前記混合物によって光学ドームが形成される。

【0100】好ましくは、前記プラスチック物質が光学的に透明なエポキシ合成物である。

【0101】好ましくは、前記蛍光フィラ粒子が、防湿バリア・フィルムによるコーティングを施された、不安定な蛍光化合物粒子であることと、前記コーティング層

が、前記バリア・フィルムの外部表面に設けられる。

【0102】好ましくは、更に、光学ドームが含まれることと、前記光学ドームが、前記LEDチップを被覆し、エポキシ材料から構成される。

【0103】好ましくは、前記バリア材料に無機パッシベーション材料が含まれる。

【0104】好ましくは、前記無機パッシベーション材料に、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、一酸化珪素(SiO)、硫化亜鉛(ZnS)、又は、窒化珪素(Si_3N_4)から構成されるグループから選択された材料が含まれる。

【0105】好ましくは、前記エポキシ合成物に、防湿バリアを形成する疎水性残留物が含まれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、本発明によるコーティングされた蛍光フィラの好適実施形態を示し、(b)は、発光能力に対するその影響を示す概略図である。

【図2】(a)は、従来技術による蛍光フィラの概略図である。(b)は、従来技術による発光ダイオード(LED)の概略図である。

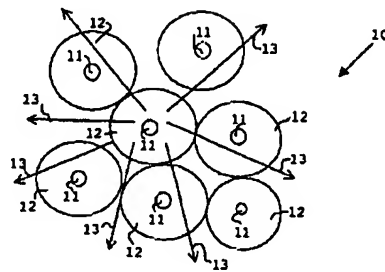
【図3】(a)、(b)は、それぞれ発光ダイオード(LED)を形成する方法の代替実施態様を示す図である。

【符号の説明】

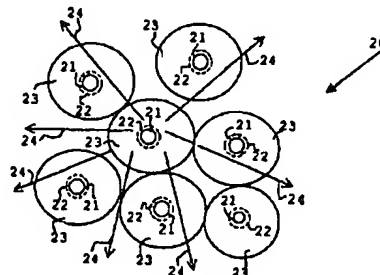
10、20	蛍光フィラ
11、21	蛍光フィラ粒子
12、23	コーティング層
22	防湿バリア・フィルム

【図1】

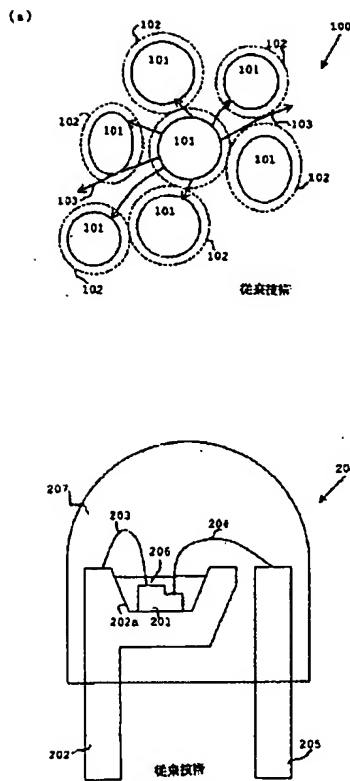
(a)



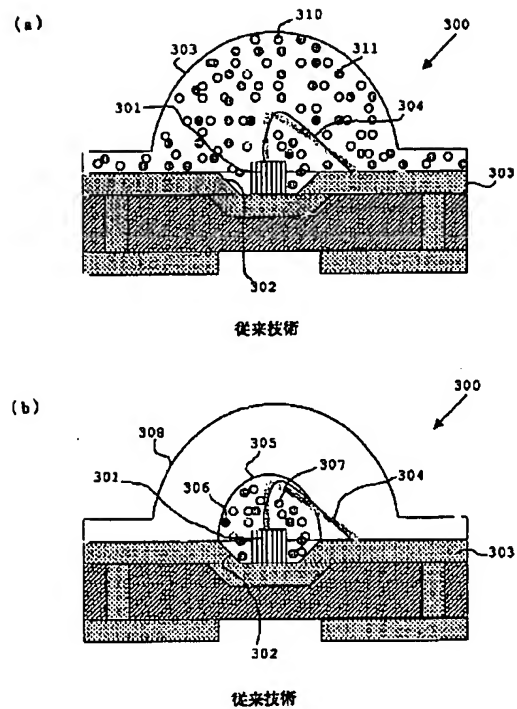
(b)



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C09K 11/80
H01L 33/00

識別記号
CPM

FI
C09K 11/80
H01L 33/00

CPM
N

(参考)

(72)発明者 ビー・イン・ジャネット チュア
マレイシア ペナン エアー・アイタム
1-Gリンタン・パヤ・テルバング6

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA05 CC03 CC04 CC11
CC13 CF01 XA08 XA13 XA16
XA20 XA30 XA31 XA38 XA39
XA64 YA47 YA58 YA63
5F041 AA34 AA43 AA44 DA02 DA07
DA12 DA33 DA36 DA44 DA46
DA58 DB09 EE25 FF11